

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-237117

(43)Date of publication of application : 23.10.1991

(51)Int.Cl.

C08G 18/10

C08G 18/66

(21)Application number : 02-034690

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD  
MITSUBISHI KASEI DOW KK

(22)Date of filing : 15.02.1990

(72)Inventor : HAYASHI SHUNICHI  
YAMAGUCHI SHIGERU  
KATANO HIROAKI

## (54) PRODUCTION OF HIGH MOLECULAR THERMOPLASTIC URETHANE ELASTOMER AND MOLDING OF HIGH MOLECULAR THERMOPLASTIC URETHANE ELASTOMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject elastomer capable of injection molding or extrusion molding, etc., having shape-memory characteristics at about its glass transition point by reacting a polyester polyol with diphenylmethane diisocyanate, etc., and reacting with a low-molecular weight polyol.

CONSTITUTION: A mixed polyol composed of 50-99.5wt.% polyester polyol having 2-3 number of functional group and 250-1200 molecular weight and low-molecular weight having 62-400 molecular weight (e.g. ethylene glycol) is reacted with at least a species of diphenylmethane diisocyanate, tolylene diisocyanate, xylylene diisocyanate and modified compounds of said isocyanates in a ratio of NCO/OH=0.9-1.1 (ratio of equivalent). In the reaction,  $\geq 70$ wt.% of polyester polyol is reacted with said isocyanate and then, the residual polyester polyol is reacted with a low-molecular weight polyol to afford the aimed elastomer having a glass transition point of from  $-30^{\circ}\text{C}$  to  $80^{\circ}\text{C}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-237117

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 G 18/10  
18/66

識別記号

NFT  
NEX

庁内整理番号

7602-4 J  
7602-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)10月23日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造方法及び高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体

⑯ 特 願 平2-34690

⑰ 出 願 平2(1990)2月15日

⑱ 発 明 者 林 俊 一 愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1 三菱重工業株式会社名古屋研究所内  
⑱ 発 明 者 山 口 茂 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成ダウ株式会社研究所内  
⑱ 発 明 者 片 野 弘 章 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成ダウ株式会社研究所内  
⑲ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号  
⑲ 出 願 人 三菱化成ダウ株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番12号  
⑳ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

明 細 書

1. 発明の名称

高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの  
製造方法及び高分子熱可塑性ウレタン  
エラストマー成形体

2. 特許請求の範囲

(1) ポリオール成分として官能基数2~3で分子量250~1200のポリエステルポリオール50~99.5重量%、及び分子量62~400の低分子ポリオール0.5~50重量%よりなる混合ポリオールを用い、イソシアネート成分としてジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート及びこれらの変性物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いて、NCO/OH当量比0.9~1.1で、プレポリマー法にて反応させることによりウレタンエラストマーを製造するにあたり、まずイソシアネート成分に前記ポリエステルポリオールの少なくとも70重量%を反応させ、次いで得られたポリオール変性イソシアネー

トに、残余のポリエステルポリオール及び前記低分子量ポリオールを反応させることを特徴とするガラス転移点を-30~+80℃の間に有する高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造方法。

(2) 請求項第1項記載の製造方法より得られる、ガラス転移点により形状記憶特性を有する高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造方法及び高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体に係り、特にガラス転移点の前後で形状記憶特性を有する高分子ウレタンエラストマーであって、常温を含む広い温度範囲内に任意にガラス転移点を設定することができ、かつ、射出成形、押し出し成形等が可能な熱可塑性を有する高特性ウレタンエラストマーを製造する方法及びこの方法により得られる形状記憶特性を有する高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体に関す

る。

#### 〔従来の技術〕

従来、形状記憶特性を有する高分子体としてはポリノルボルネン、スチレンーブタジエン共重合体、トランスポリイソブレン等が広く知られている。これらのうち、ポリノルボルネンの形状記憶温度は35℃で固定していること及び分子量が300万以上と大きいため単体では射出成形が不可能なこと等の理由で、その用途が限定されている。また、スチレンーブタジエン共重合体、トランスポリイソブレンは、形状記憶温度が約80～90℃と比較的高いこと及び熱的特性が劣るなどの理由のためにこれらも用途が限定されている。

一方、汎用の高分子熱可塑性ウレタンエラストマー（以下「TPU」と略す。）には、本発明のTPUの形状記憶温度に相当するガラス転移点（以下「T<sub>g</sub>」と略す。）を有し、T<sub>g</sub>付近、又はT<sub>g</sub>以上で容易に変形させることができ、それをT<sub>g</sub>以下に冷却すると形状が固定され、更に、

供されていない。

近年、形状記憶特性を有するポリウレタンも開発されつつあり、加硫を必要とするものや熱可塑性のものも報告されている。しかしながら、これらはいずれもT<sub>g</sub>前後の物性変化が小さい、形状記憶特性を発現する温度の幅が広い、T<sub>g</sub>以上の高温域での温度に対する物性変化が大きい等の欠点を有している。

更に、近年、報告されている-30～+80℃の温度域に形状記憶特性を有するTPUは、粉碎したフレーク、或いはペレット同志がくっつくという、いわゆるブロッキング性が高いのみならず、熱的特性が劣る等の欠点を有している。

このように従来において、TPUであって、-30～+80℃にT<sub>g</sub>を有し、そのT<sub>g</sub>前後での形状記憶特性を利用した製品も提供されつつあるが、上記の問題点を有するため、応用用途範囲が限定されている。

本発明は上記従来の問題点を解決し、形状記憶特性を有する高分子ウレタンエラストマーであつ

このエラストマーをT<sub>g</sub>以上に加熱すると始めに成形加工した形に復元するという形状記憶特性を有するものもある。

その他、熱硬化性ウレタンエラストマーもT<sub>g</sub>により形状記憶特性を有することが知られている。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

TPUは、その耐摩耗性を利用して履物に、機械的物性や耐薬品性を利用して各種工業材料、スポーツ、レジャー用品、医療用品、チューブ、ホース、ベルト等に使われているが、TPUのT<sub>g</sub>は約-30℃以下の低温域であり、T<sub>g</sub>前後で形状記憶特性を利用するTPUの使用方法は従来全く知られていない。しかも、従来のTPUはT<sub>g</sub>前後の物性変化も小さく、形状記憶特性に劣るものである。熱硬化性ウレタンエラストマーについても同様のことが言える。

また、約80℃以上にT<sub>g</sub>を有する熱硬化ウレタンは建材、断熱材等に広く使用されているが、T<sub>g</sub>前後で形状記憶特性を利用した製品は提

て、射出成形、押し出し成形等の可能な熱可塑性を有し、T<sub>g</sub>前後の物性変化が大きく、形状記憶特性を発現する温度幅が小さく、また、T<sub>g</sub>以上の高温域で物性が安定しており、ブロッキング性に優れ、しかも、形状記憶特性を発現する温度、即ちT<sub>g</sub>を約-30～+80℃の使用温度域に設定可能な高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造法及び高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体を提供することを目的とする。

#### 〔課題を解決するための手段及び作用〕

請求項(1)の高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造方法は、ポリオール成分として官能基数2～3で分子量250～1200のポリエステルポリオール50～99.5重量%、及び分子量62～400の低分子ポリオール0.5～50重量%よりなる混合ポリオールを用い、イソシアネート成分としてジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート及びこれらの変性物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いて、

NCO/OH当量比0.9~1.1で、プレポリマー法にて反応させることによりウレタンエラストマーを製造するにあたり、まずイソシアネート成分に前記ポリエステルポリオール少なくとも70重量%を反応させ、次いで得られたポリオール変性イソシアネートに、残余のポリエステルポリオール及び前記低分子量ポリオールを反応させることを特徴とするガラス転移点を $-30 \sim +80^{\circ}\text{C}$ の間に有することを特徴とする。

請求項(2)の高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体は、上記請求項(1)の方法により得られる、ガラス転移点により形状記憶特性を有する高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体である。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明に使用されるイソシアネート成分としては、ジフェニルメタンジイソシアネート(以下「MDI」と略す。)、トリレンジイソシアネート(以下「TDI」と略す。)、キシリレンジイ

ソシアネート(以下、「XDI」と略す。)、飽和MDI、飽和XDI、又はこれらのカルボジイミド、ウレタン、アロファネート、ビュレット、イソシアヌレート変性物等が挙げられ、これらは1種を単独で、或いは必要に応じて2種以上を混合して使用される。

なお、上記に挙げた以外のイソシアネート成分としてヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等があるが、これらのジイソシアネート、又はその変性イソシアネートから得られるウレタンエラストマーはT<sub>g</sub>が低すぎる等、使用に際し問題があるため、本発明に適當ではない。

本発明に使用されるポリオール成分のうちポリエステルポリオールとしては、アジピン酸、フタル酸、トリメリット酸等の2~3価のカルボン酸に、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン等の多価アルコールを反応させて得られる、官能基数が2~3で分子量が250~

1200のものが挙げられる。

上記以外の官能基数の、分子量250~1200のポリオールとして、ポリテトラメチレングリコール(以下「PTMG」と略す。)、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ビスフェノール-A、ビス(2-ヒドロキシエチル)ハイドロキノン、グリセリン、トリメチロールプロパン等の活性水素原子を2~3個有する化合物にプロピレンオキシド(以下「PO」と略す。)、及び/又はエチレンオキシド(以下「EO」と略す。)を開環重合して得られるものが挙げられるが、これらのポリオールから得られたウレタンエラストマーはT<sub>g</sub>が低い、T<sub>g</sub>前後の物性変化が小さい、T<sub>g</sub>以上の温度における、特に射出成形、押し出し成形後の物性変化が大きい、フレーク、ベレット同志がくっつく、いわゆるブロッキング性が劣る等の理由から、本発明には適當ではない。

本発明に使用される低分子量ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコー

ル、1,3-プロパンジオール、1,4-又は1,3-又は1,2-ブタンジオール、ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、ビス(2-ヒドロキシエチル)ハイドロキノン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の、1分子中に水酸基を2~4個有する化合物、及び/又はこれら化合物にPO及び/又はEOを開環重合して得られるもので、分子量62~400のポリオールが挙げられる。

上記ポリオール成分は、それぞれ1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

本発明において、ポリオール成分の前記ポリエステルポリオールと上記低分子量ポリオールとの使用割合は、ポリエステルポリオール50~99.5重量%に対し、低分子量ポリオール0.5~50重量%とする。ポリエステルポリオールが99.5重量%を超え、低分子量ポリオールが0.5重量%未満ではT<sub>g</sub>が低くなり過ぎ、またT<sub>g</sub>前後の物性変化が小さく、ポリエス

テルポリオールが50重量%未満で低分子量ポリオールが50重量%を超えるとT<sub>g</sub>が高くなり過ぎ、またT<sub>g</sub>前後の物性変化が小さくなるので好ましくない。

本発明においては、前記イソシアネート成分及びポリオール成分のポリウレタン原料を、NCO/OH当量比0.9~1.1、好ましくは0.95~1.05、更に好ましくは0.98~1.02で、必要に応じて有機金属系触媒、酸화防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤等添加し、プレポリマー法にて反応させる。即ち、まず、所定量のポリエステルポリオールを予めイソシアネート成分と反応させてポリオール変性イソシアネートを得、これを更に、残余のポリオール成分、即ち残余のポリエステルポリオール及び低分子量ポリオールと反応させることにより、ウレタンエラストマーを製造する。

例えば、次のような方法により反応させる。まず、前記イソシアネート成分の所定量に、前記ポリエステルポリオールの全使用量の70重量%以

OH当量比が1.1を超えるとエラストマーの軟化温度が上昇し、射出成形、押し出し成形した時エラストマー物性が損なわれる等、いずれの場合も好ましくない。

本発明の高分子熱可塑ウレタンエラストマーは使用温度付近にT<sub>g</sub>を有するためT<sub>g</sub>付近、又はT<sub>g</sub>以上で容易に変形させることができ、それをT<sub>g</sub>以下に冷却すると形状が固定され、更に、このエラストマーをT<sub>g</sub>以上に加熱するとはじめに成形加工した形に復元するという形状記憶特性(形状回復特性)を有する。

また、本発明によるウレタンエラストマーは熱可塑性であるため、射出成形機、押し出し成形機による成形加工が可能で、極めて広範囲の分野に適用することができる。具体的には、玩具、ギブス、異径配管のジョイント、アクチュエーター等に適用することができ、更に、近年、建材、衣料、医療、スポーツ用品、文房具、印刷、光学、電気、電子、自動車等の多方面に用途開発が続けられており、特に衣料、医療、玩具、電気、自動

車を反応させてポリオール変性イソシアネートを得る。この場合、反応させるポリエステルポリオールが、70重量%未満ではT<sub>g</sub>前後の物性変化が小さく、T<sub>g</sub>以上における応力残留歪が大きくなり、T<sub>g</sub>以下の形状保持特性が低下する。ポリエステルポリオールは好ましくは全使用量の85重量%以上、更に好ましくは全量を反応させるのが好適である。

次に、残余のポリエステルポリオールと前記低分子量ポリオール成分を加えて反応させて高分子ウレタンエラストマーを製造する。従来の熱可塑性ウレタンエラストマーのフレーク、ペレット製造法に加え反応に際し、反応混合物を離型剤を塗布した型内に注型し、室温150℃の温度で熟成反応させることにより、容易に所望形状の製品を得ることもできる。

なお、イソシアネート成分とポリオール成分との反応に際し、反応系のNCO/OH当量比が0.9未満であるとエラストマーにベトツキ態が残り、応力残留歪も大きくなる。また、NCO/OH

車等の部品への利用が注目を浴びてきている形状記憶特性高分子材料として、極めて有用である。

#### [実施例]

以下に製造例、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例で得られたウレタンエラストマーの諸物性は以下の方法により測定した。

T<sub>g</sub>及び流動温度：T<sub>g</sub>は走査型熱量計(セイコー電子「DSC-20」)を用い、流動温度は動的粘弾性試験機(レオメトリックス「RMS-800」)を用いて測定した。

T<sub>g</sub>前後の物性：T<sub>g</sub>+10℃及びT<sub>g</sub>-10℃における引張弾性率をJIS K-7113の方法に従い測定し、その比をT<sub>g</sub>-10℃における値をT<sub>g</sub>+10℃に

おける値で割ることにより求めた。

引張伸び残留歪：上記引張試験において、  
Tg + 10℃で200%引張試験した後  
のエラストマーの伸びの残留歪を測定し  
た。

低温形状保持特性：厚み3mm、幅10mm、  
長さ80mmのエラストマーをTg以上で  
U字形にU字の開きが10mmとなるよう  
に曲げ、Tg - 10℃で固定させてTg  
- 10℃で1時間放置した後のU字の開い  
た長さを測定することにより求めた。

ブロッキング性：フレック或いはペレット状の  
100gの試料をビーカーに入れ、80℃  
で3時間放置し、試料を取り出して試料同  
志のくっつき具合を測定した。

その評価は以下の様に◎○△×で示し  
た。

◎：全くくっつかない

○：約2割がくっつく

△：約6割がくっつく

ポリエステルポリオールPEA-600：  
420g(0.70モル)と4.4MDI：  
505g(2.02モル)とを反応させて、  
NCO含有率12.0%の透明で粘稠なポリオール  
変性イソシアネートを得た。

#### 製造例3

ポリエステルポリオールPEA-600：  
210g(0.35モル)と4.4MDI：  
505g(2.02モル)とを反応させて、  
NCO含有率19.6%の透明で粘稠なポリオール  
変性イソシアネートを得た。

#### 製造例4

官能基数2、分子量600のポリプロピレング  
リコール：600g(1.00モル)と4.4  
MDI：505g(2.02モル)とを反応させ  
て、NCO含有率7.7%の透明で粘稠なポリ  
オール変性イソシアネートを得た。

#### 実施例1

製造例1で得られたポリオール変性イソシア  
ネート1105gに1.4-ブタンジオール(以

X：9割がくっつく

押し出し成形後の物性：押し出し成形機を用  
い、直径約2mmストランドを引き、試料  
として各々の物性を調べた。

熔融粘度：キャピラリーレオメーターを用い、  
流動温度+5℃の温度条件、せん断速度  
500 SEC<sup>-1</sup>の条件下で4分後、14分  
後の粘度を測定した。更に14分後の値を  
4分後の値で割って比を求めた。

#### 製造例1

アジピン酸、エチレングリコールとを反応さ  
せて得られた官能基数2、分子量600のポリ  
エステルポリオール(以下「PEA-600」  
と略す。)：600g(1.00モル)と、  
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート  
(以下「4.4MDI」と略す。)：505g  
(2.02モル)とを反応させて、NCO含有率  
7.7%の透明で粘稠なポリオール変性イソシア  
ネートを得た。

#### 製造例2

下「1.4BG」と略す。)：90g(1.00  
モル)を反応させ、テフロン系離型剤を塗布した  
金型に注型し、120℃で二昼夜熟成反応させて  
ウレタンエラストマーを製造した。

#### 実施例2

製造例2で得られたポリオール変性イソシ  
アネート925gに、残余の官能基数、分  
子量600のポリエステルポリオールPEA  
-600：180g(0.30モル)及び  
1.4BG：90g(1.00モル)を反応さ  
せ、テフロン系離型剤を塗布した金型に注型し、  
120℃で二昼夜熟成反応させてウレタンエラ  
ストマーを製造した。

#### 比較例1

製造例3で得られたポリオール変性イソシ  
アネート715gに、残余の官能基数2、分  
子量600のポリエステルポリオールPEA  
-600：390g(0.65モル)及び  
1.4BG：90g(1.00モル)を反応さ  
せ、テフロン系離型剤を塗布した金型に注型し、

120℃で二昼夜熟成反応させてウレタンエラストマーを製造した。

#### 比較例 2

4,4MDI:505g(2.02モル)に、官能基数2、分子量600のポリエステルポリオールPEA-600:600g(1.00モル)及び1,4BG:90g(1.00モル)を反応させ、テフロン系離型剤を塗布した金型に注型し、120℃で二昼夜熟成反応させてウレタンエラストマーを製造した。

#### 比較例 3

製造例4で得られたポリオール変性イソシアネート1105gに1,4BG:90g(1.00モル)を反応させ、テフロン系離型剤を塗布した金型に注型し、120℃で二昼夜熟成反応させてウレタンエラストマーを製造した。

実施例1、2及び比較例1～3で得られたエラストマーの諸物性を第1表に示す。

第1表

例	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
反応のNCO/OH当量比	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
	505	505	505	505	505
	2.02	2.02	2.02	2.02	2.02
	PEA-600	PEA-600	PEA-600	PEA-600	PPG-600
	8	420	210		600
ポリオール	8	0.70	0.35	0	1.00
	モル	7.7	12.0	13.8	7.7
NCO含有率(%)					
ポリオール					
1,4BG					
Tg(℃)	22	22	23	25	20
流動温度(℃)	190	165	175	175	185
引張強性率	18~10℃	40	37	43	44
	Tg-10℃	3120	3330	1935	1760
引張伸び残留率(%)	比	78	90	45	40
低温形状保持特性(mm)	0	1	4	15	0
プロッキング性	○	○	○	○	△
押し出し成形後の物性	Tg	22	18	20	8
	流動温度	165	180	180	155
4分後	流動温度	○	○	○	×
14分後	流動温度	4800	4200	3500	2500
粘着粘度(Ps)	比	0.93	0.91	0.85	0.82

第1表より本発明の方法によれば $T_g$ 前後の引張り弾性率の比が大きく、 $T_g$ 以上の引張り伸び残留歪の小さい低温形状保持特性の優れたウレタンエラストマーであって、ブロッキング性が優れ、融点以上の加熱成形後の物性低下が極めて小さい、また、流動温度は約 $190^{\circ}\text{C}$ であり、熱可塑性であって、射出成形可能なウレタンエラストマーが得られることが明らかである。

〔発明の効果〕

以上詳述した通り、本発明の高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造方法によれば、形状記憶特性を有するウレタンエラストマーであって、射出成形、押し出し成形等の可能な熱可塑性を有し、 $T_g$ 前後の物性変化が大きく、形状記憶特性を発現する温度幅が小さく、また、 $T_g$ 以上での高温域で物性が安定しており、ブロッキングに優れ、しかも、形状記憶特性を発現する温度、即ち $T_g$ を約 $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $+80^{\circ}\text{C}$ という、常温を含む広い温度範囲に使用温度域を設定可能な高分子熱可塑性ウレタンエラストマーを工業的に有利に製造

することが可能とされる。また、本発明の高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体によれば、種々の形状記憶特性高分子材料としての用途が期待される高特性高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体を提供される。

代理人 弁理士 重 野 剛